



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년07월07일  
 (11) 등록번호 10-1637619  
 (24) 등록일자 2016년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 75/04* (2006.01) *C08G 18/12* (2006.01)  
*C08G 18/77* (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7012226  
 (22) 출원일자(국제) 2009년10월29일  
 심사청구일자 2014년05월15일  
 (85) 번역문제출일자 2011년05월27일  
 (65) 공개번호 10-2011-0086577  
 (43) 공개일자 2011년07월28일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/062498  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/096110  
 국제공개일자 2010년08월26일  
 (30) 우선권주장  
 61/109,415 2008년10월29일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020060126358 A  
 KR1020080050415 A  
 US4367313 A  
 WO2008134110 A1

(73) 특허권자  
 다투 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
 미국 48674 미시건주 미들랜드 다투 센터 2040  
 (72) 발명자  
 슈마트로츠 스테판  
 스위스 체하-8800 탈빌 시스트라세 11  
 (74) 대리인  
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 긴 개방 시간을 갖는 하도제를 함유하는 저 표면 에너지 결합 시스템

**(57) 요약**

본 발명은,

- a) 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체;
- b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트;
- c) 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 형성하는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물;
- d) 하나 이상의 용매; 및
- e) 하나 이상의 아민 또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매

를 포함하는 조성물로서,

방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 약 0.5:1.0 내지 약 1.5:1.0이고, 아이소시아네이트기 : 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성 기의 당량비가 약 0.8:1.0 내지 약 5.3:1.0인, 조성물에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체;
- b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트;
- c) 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 형성하는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물;
- d) 하나 이상의 용매; 및
- e) 하나 이상의 아민 또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매
- 를 포함하는 조성물로서,

방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 0.5:1.0 내지 1.5:1.0이고, 아이소시아네이트기 : 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성 기의 당량비가 0.8:1.0 내지 5.3:1.0인, 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 0.9:1.0 내지 1.5:1.0이고, 상기 아이소시아네이트기 : 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성 기의 당량비가 1.5:1.0 내지 1.7:1.0인, 조성물.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 필름 형성 수지를 추가로 포함하는, 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트가, 폴리아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트의 중합체성 유도체, 및 2개 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 중 하나 이상을 포함하는, 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트가, i) 폴리아이소시아네이트 및 폴리아이소시아네이트의 중합체성 유도체 중 하나 이상, 및 ii) 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상을 포함하는, 조성물.

#### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 아미노알킬실란과 인 함유 폴리아이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하는, 조성물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

습기에 노출될 때 가수분해되는 상기 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물이, 하나 이상의 아졸기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

습기에 노출될 때 가수분해되는 상기 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물이, 하나 이상의 옥사졸리딘기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

습기에 노출될 때 가수분해되는 상기 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물이, 하나 이상의 비스옥사졸리딘기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

조성물내 알콕시실란기의 중량%가, 조성물의 중량을 기준으로 1.0 내지 10중량%인, 조성물.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 강화 충전제를 추가로 포함하는, 조성물.

**청구항 12**

제 3 항에 있어서,

- a) 1 내지 59.99중량%의, 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체;
- b) 1 내지 30중량%의 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트;
- c) 1 내지 10중량%의, 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 형성하는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물;
- d) 35 내지 85중량%의, 하나 이상의 용매;
- e) 0.01 내지 5중량%의, 하나 이상의 아민 또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매;
- f) 0 내지 8중량%의, 하나 이상의 필름 형성 수지; 및
- g) 0 내지 20중량%의, 하나 이상의 안료

를 포함하되, 이때

모든 성분들의 중량%의 합은 100중량%를 초과하지 않는, 조성물.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

성분 b)가

- i) 3 내지 15중량%의, 폴리아이소시아네이트 및 폴리아이소시아네이트의 중합체성 유도체 중 하나 이상; 및
- ii) 1 내지 7중량%의, 알콕시실란기를 추가로 함유하는 2개 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물

과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상을 포함하되, 이때 모든 성분들의 중량%의 합은 100중량%를 초과하지 않는, 조성물.

**청구항 14**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 조성물; 및 아크릴기, 메타크릴기, 아이소시아네이트기, 실록시기 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 접착제를 포함하는, 2개의 기관들을 서로 결합하기 위한 시스템.

**청구항 15**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 표면과 접촉시키고 용매를 증발시키는 단계를 포함하는, 표면에 대한 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제의 결합성을 개선시키기 위해 표면을 하도제-처리하는 방법.

**청구항 16**

- a) 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 2개 이상의 기관들 중 하나 이상의 표면에 적용하고 용매를 증발제거시키는 단계;
  - b) 상기 단계 a)에 따라 상기 조성물이 적용된 상기 2개 이상의 기관들의 표면에 아이소시아네이트 작용성 접착제를 적용하는 단계;
  - c) 상기 2개 이상의 기관들을, 상기 기관들 사이에 배치된 접착제와 함께 접촉시키는 단계; 및
  - d) 상기 접착제를 경화시켜 상기 2개 이상의 기관들이 서로 결합되도록 하는 단계
- 를 포함하는, 2개 이상의 기관들을 서로 결합시키는 방법.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 상기 조성물의 적용과 상기 접착제의 적용 간의 기간이 20 초 내지 1년인, 방법.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서, 상기 단계 a) 후에 상기 기관들 중 하나 이상을, 단계 b)의 수행을 위한 다른 위치로 이동시키는, 방법.

**청구항 19**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 조성물이 침착되어 있는 기관을 포함하는 제품.

**청구항 20**

용매 없이 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 조성물이 침착되어 있는 기관을 포함하는 제품.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은, 저 표면 에너지 기관을 비롯한 기관 표면에 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제를 결합하는데 유용한, 긴 개방 시간을 나타내는 하도제에 관한 것이다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은 상기 하도제 및 아이소시아네이트 작용성 접착제를 함유하는 결합 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 하도제로 처리된 제품 및 본 발명의 결합 시스템으로 결합된 제품에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 본원은, 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 것으로, 2008년 10월 29일자로, "긴 개방 시간을 갖는 하도제를 함유하는, 저 표면 에너지 결합 시스템"을 발명의 명칭으로 출원된 미국 가출원 제 61/109,415 호를 우선권 주장한다.
- [0003] 플라스틱 부품은 다양한 제조 용품에서 매우 인기있다. 플라스틱 부품은 유연한 디자인 가능성과 함께 비용이 절감되고 중량이 감소한다. 저 표면 에너지 플라스틱, 예를 들어 폴리올레핀은, 그의 가격, 디자인, 및 가공 이점으로 인하여 다양한 제조 용품에 사용되는 것이 선호된다. 다양한 제조 용품은, 부품들의 상이한 기능 및 공정 요건으로 인하여, 상이한 재료로부터 제조되는 부품을 함유한다. 일부 부품은 바람직하게는 저 표면 에너지 플라스틱으로부터 제조되고, 다른 부품은 고 표면 에너지 플라스틱, 금속, 목재 및/또는 유리로부터 제조된다.
- [0004] 접착제를 사용하여 제조된 용품을 조립하는 것은, 접착제가 디자인 및 공정 유연성을 제공하기 때문에, 바람직하다. 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템(종종 폴리우레탄 접착제로서 지칭됨)은, 폴리아이소시아네이트계 접착제가 다수의 기관에 잘 결합되기 때문에, 다양한 기관들을 결합하기 위한 인기있는 접착제 시스템이다. 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템은, 기관 및 제조된 용품의 용도에 따라 폭넓게 다양한 특성들을 제공하도록 배합될 수 있다.
- [0005] 저 표면 에너지 플라스틱은 전형적으로, 이러한 표면에 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템의 결합을 용이하게 하도록 일부 종류의 표면 처리를 요구한다. 이러한 처리는, 표면 및/또는 하도제 적용례의 연소 처리(flame treatment), 코로나 방전 처리, 화학적 에칭 중 하나 이상을 포함한다. 전형적인 하도제 시스템은, 하도제를 적용하고, 상기 용매 담체를 휘발시키고, 그다음 접착제를 기관의 표면에 적용하는 공정에 사용된다. 저 표면 에너지 플라스틱 부품들을 서로 또는 다른 기관에 결합시키기 위한 공지된 시스템은 전형적으로, 하도제 적용과 접착제 적용 사이에 비교적 짧은 개방 시간을 허용한다. 이러한 시스템의 예는, 본원에서 참고로 인용하는, 유럽특허 제 149,856 호 및 미국특허 제 5,576,558 호에서 발견된다. 이러한 문맥에 사용된 개방 시간은 용매를 증발시킨 후, 하도제가 여전히 접착제 시스템과 연결(link up)되는 시간을 지칭한다. 여기서 "연결"이란 접착제의 작용기에 대한 접착제의 화학적 결합을 지칭한다.
- [0006] 저 표면 에너지 플라스틱 부품은 예를 들어 인테리어 부품 및 범퍼 덮개와 같이 자동차에서 종종 사용된다. 시트 몰딩 화합물은, 몸체 부품에 사용되며 결합되기 어려운 표면일 수 있다. 자동차 노동자들이 용매 증기에 노출되고 환경적 및 안전 규정이 용매 제거 및 배기 시스템을 요구할 수 있기 때문에, 자동차 제조사를 비롯한 다수의 제조사들은 조립 공장에서 하도제가 사용되는 것을 원하지 않는다. 따라서, 조립 공정 중 하도제의 사용은 조립 공장과 관련하여 비용, 건강 및 안전 우려가 부가될 수 있다. 바람직한 것은, 긴 개방 시간을 가져서 조립 공정으로부터 멀리 떨어진 위치 및 시간에서 기관에 적용하는 것이 가능한 하도제이다. 자동차 제조사의 경우, 이는 성분 부품들이 구성요소 공급처의 공장에서 하도제-처리되고 그다음 자동차가 조립되는 공장으로 선적되는 것을 의미한다. 본원에서 참고로 인용되는 "옥사졸라딘을 포함하는 1성분 유리 하도제"를 제목으로 하는, 특허 협력 조약 출원 제 PCT/US08/054 호 및 2008년 2월 19일자 출원된 미국 특허원 제 12/03420 호(이들은 동일 출원인의 특허 출원임)는 유리에 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템을 연결하기 위한 긴 개방 시간 하도제 시스템을 개시한다. 저 표면 에너지 플라스틱에 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템을 연결하기 위한 긴 개방 시간의 하도제 시스템이 이러한 적용례에서는 개시되어 있지 않다.
- [0007] 90일 또는 그 이상까지의 긴 개방 시간을 갖는 저 표면 에너지 기관에 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템을 연결할 수 있는 하도제 시스템이 요구된다. 다양한 다른 기관들에 사용될 수 있고, 저 표면 에너지 플라스틱 기관, 및 비교적 고 표면 에너지를 갖는 다른 기관들(예를 들어, 유리, 금속, 코팅된 금속 및 플라스틱 기관)을 결합시키는데 사용될 수 있는 하도제 시스템이 추가로 요구된다.

**발명의 내용**

- [0008] 발명의 요약
- [0009] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 a) 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체; b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트; c) 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성기를 형성하는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물; d) 하나 이상의 용매; 및 e) 하나 이상의 아민 및/또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매를 포함하는

조성물로서, 조성물내 방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 약 0.5:1.0 내지 약 1.5:1.0, 바람직하게 약 0.9:1.0 내지 약 1.5:1.0이고, 아이소시아네이트기 : 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성 기의 당량비가 약 0.8:1.0 내지 약 5.3:1.0, 가장 바람직하게 약 1.5:1.0 내지 약 1.7:1.0이다. 바람직한 실시양태에서, 조성물은 추가로 필름 형성 수지를 포함한다. 다른 바람직한 실시양태에서, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물들은 하나 이상의 아졸기를 갖는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0010] 다른 실시양태에서, 본 발명은 전술한 바와 같은 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 접착제를 포함하는 것으로, 2개의 기관들을 서로 결합시키기 위한 시스템이다. 바람직하게, 상기 아이소시아네이트 작용성 접착제는 1분획 접착제 시스템이고 바람직하게는 습기에 노출됨으로써 경화된다.

[0011] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 표면에 대한 아이소시아네이트 작용성 접착제의 결합성을 강화시키기 위해서 표면을 하도제-처리하는 방법으로서, 본 발명에 따른 조성물을 상기 기관의 표면과 접촉시키고 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 또다른 실시양태에서, 본 발명은, 2개 이상의 기관들을 서로 결합시키는 방법에 관한 것으로, a) 상기 기관들 중 하나 이상의 표면에 본 발명의 조성물을 적용하고 용매를 증발제거시키는 단계; b) 상기 단계 a)에 따라 상기 조성물이 적용된 상기 2개 이상의 기관들의 표면에 아이소시아네이트 작용성 접착제를 적용하는 단계; c) 상기 2개 이상의 기관들을, 상기 기관들 사이에 배치된 접착제와 함께 접촉시키는 단계; 및 d) 상기 접착제를 경화시켜 상기 2개 이상의 기관들이 서로 결합되도록 하는 단계를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 기관은 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱이다. 다른 바람직한 실시양태에서, 단계 a)는 단계 b)로부터 먼 시간 및/또는 위치에서 수행된다.

[0012] 다른 실시양태에서, 본 발명은 기관의 하나 이상의 표면에 본 발명에 따른 조성물이 침착된 기관에 관한 것이다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 상기 기관은 표면 처리된 저 표면 에너지 기관이다. 용매를 휘발시킨 후, 상기 조성물의 고형분만이 상기 표면에 잔류하며, 용매를 제외한 본 발명의 조성물이 기관의 표면에 배치된다.

[0013] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템에 의해 서로 결합된 2개 이상의 기관들을 포함하는 조립체를 포함한다. 전형적으로, 하나 이상의 기관의 표면상에 배치된 조성물은 용매를 함유하지 않는다. 경화된 접착제는 폴리우레탄, 폴리우레아 또는 폴리우레탄-폴리우레아일 수 있다. 하나 이상의 기관들은 저 표면 에너지 플라스틱일 수 있다. 다른 실시양태에서, 하나의 기관은 저 표면 에너지 플라스틱이고 다른 기관은 고 표면 에너지를 갖는다.

[0014] 본 발명의 조성물은, 저 표면 에너지 플라스틱 부품, 고 표면 에너지 플라스틱 부품, 금속 부품, 유리 부품, 코팅된 금속 부품, 복합체 부품 및 목재 부품을 비롯한 다양한 부품들을 서로 결합시키는데 사용될 수 있다. 하도제 시스템으로서 사용되는 경우 본 발명의 조성물의 개방 시간은 90일, 보다 바람직하게 9개월, 가장 바람직하게 1년 정도로 길 수 있다. 바람직하게, 개방 시간은, 23°C 및 50% 상대습도 내지 32°C 및 80% 상대습도에서 20초 내지 90일, 보다 바람직하게 20초 내지 9개월이다. 본 발명의 시스템은 차량 인테리어부에 인테리어 테두리를 결합시키고, 유리에 플라스틱 부품을 결합시키고, 범퍼 시스템에 덮개를 결합시키고, 플라스틱 부품(예를 들어, 테두리)을 금속, 복합체 또는 시트 몰딩 화합물계 몸체 부품에 결합시키기 위해 사용될 수 있다.

[0015] [발명을 실시하기 위한 구체적인 내용]

본원에 사용되는 개방 시간은, 하도제 시스템이 아이소시아네이트 작용성 접착제에 연결될 수 있는, 하도제 시스템의 적용 후 경과 시간을 지칭한다. 바람직한 실시양태에서, 개방 시간은, 하도제 시스템의 용매가 기관에 적용된 후 휘발되는 시점에서 개시되며 기관의 표면에 잔류하는 조성물의 일부가 더 이상 접착제 시스템과 연결되지 않는 시점에서 종료된다. 하도제 시스템에 대한 접착제의 연결의 실패에 대한 증거는, 후술하는 바와 같은 성능 시험에서 하도제-처리된 표면의 표면으로부터의 접착 파괴(adhesive failure)이다. 본원에 사용된 연결은, 하도제 시스템이 접착제 시스템과 화학적으로 반응하여 화학적 결합을 형성하는 능력을 지칭한다. 연결에 대한 증거는 후술하는 바와 같은 성능 시험에서의 응집 파괴에 의해 결정된다. 저 표면 에너지 플라스틱과 관련하여 사용된 표면 처리란, 플라스틱 표면상에 부가적인 극성 기들을 형성하기 위해 표면을 산화시키는 표면 처리를 의미한다. 이는, 화학적 에칭, 연소 처리, 코로나 방전 등에 의한 표면 처리에 의해 달성될 수 있다.

[0016] 저 표면 에너지 기관(플라스틱)이란, 약 45 mJ/m<sup>2</sup> 이하, 보다 바람직하게 약 40 mJ/m<sup>2</sup> 이하, 가장 바람직하게 약

35 mJ/m<sup>2</sup> 이하의 표면 에너지를 갖는 물질을 의미한다. 이러한 물질에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴-부타다이엔-스티렌, 폴리아마이드, 신디오택틱 폴리스티렌, 올레핀 함유 블록 공중합체, 및 불소화 중합체, 예를 들어 약 20 mJ/m<sup>2</sup> 미만의 표면 에너지를 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌(테플론(TEFLON))를 들 수 있다("표면 에너지"란 종종 다르게는 "임계 습윤 장력"과 동의어로 사용된다).

[0017] 고 또는 보다 높은 에너지 표면은, 표면이 표면상에 상당 수의 극성 기를 보유하여 접착제 시스템이 상기 표면에 결합되는 것(표면에 연결되는 것)을 허용함을 의미한다. 종종, 접착제 시스템, 예를 들어 아이소시아네이트 작용성 접착제 시스템은, 하도제 시스템 또는 표면 처리에 대한 요구 없이 고 표면 에너지 기판에 결합될 수 있다.

[0018] 본 발명의 조성물 중 하나의 성분은 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체이다. 지방족 아이소시아네이트기는 비방향족 탄소 원자에 결합된 아이소시아네이트기이다. 본원에 사용된 예비중합체는, 예비중합체가 평균 3개 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 조건하에서, 하나 이상의 지방족 폴리아이소시아네이트와 3개 이상의 활성 수소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물의 반응 생성물을 지칭한다. 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 추가로 알콕시실란기를 포함한다. 알콕시실란기는 규소 원자에 결합된 하나 이상의 알콕시기를 갖는 규소 원자를 포함한다. 바람직하게, 규소 원자는 여기에 결합된 2개 또는 3개의 알콕시기를 갖는다. 규소 원자는 탄소, 규소 또는 헤테로 원자, 예를 들어 산소, 질소 또는 황에 추가로 결합될 수 있다. 알콕시실란은, 하나 이상의 알콕시실란과 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기 또는 아이소시아네이트기를 갖는 화합물을, 지방족 아이소시아네이트 및 아이소시아네이트 반응성 화합물과 반응시킴으로써, 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체에 도입된다. 바람직하게, 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 4개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖는다. 바람직하게, 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 6개 이하의 지방족 아이소시아네이트기, 보다 바람직하게는 5개 이하의 지방족 아이소시아네이트기를 갖는다.

[0019] 본원에 사용된 "아이소시아네이트-반응성 화합물"은 2개 이상의 아이소시아네이트-반응성 잔기를 갖는 임의의 유기 화합물, 예를 들어 활성 수소 잔기를 함유하는 화합물 또는 이미노-작용성 화합물을 포함한다. 본 발명의 목적의 경우, 활성 수소 함유 잔기란, 분자내의 그의 위치로 인하여 뵐러(Wohler)의 문헌[the Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, p. 3181 (1927)]에서 기술한 제레위트노프(Zerewitnoff) 시험에 따라 상당한 활성을 나타내는 수소 원자를 함유하는 잔기를 지칭한다. 이러한 활성 수소 잔기의 예는 -COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CONH<sub>2</sub>, -SH, 및 -CONH-이다. 바람직한 활성 수소 함유 화합물은 폴리올, 폴리아민, 폴리머캡탄, 및 다가산을 들 수 있다. 적합한 이미노-작용성 화합물은 분자 당 하나 이상의 말단 이미노기를 갖는 것, 예를 들어 본원에서 그 전체를 참고로 인용중인 미국특허 제 4,910,279 호에서 기술된 것이다. 바람직하게, 상기 아이소시아네이트 반응성 화합물은 폴리올이고, 보다 바람직하게는 폴리에터 폴리올이다. 예비중합체의 제조에 유용한 바람직한 폴리올은, 본원에서 참고로 인용중인 위(Wu) 등의 미국특허 제 6,512,033 호의 제4컬럼, 제10행 내지 제64행에 기술된 것을 들 수 있고, 그 예로는 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리(알킬렌 카보네이트)폴리올, 하이드록실 함유 폴리티오에터, 중합체 폴리올(공중합체 폴리올로서 일반적으로 지칭되는 것으로, 폴리올 중 비닐 중합체의 분산액) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 폴리올은 폴리올의 주쇄에 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 단위체를 함유하는 폴리에터 폴리올이다. 바람직한 알킬렌 옥사이드 단위체는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물이다. 알킬렌 옥사이드는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 단위체를 함유할 수 있다. 바람직하게, 상기 폴리올은 프로필렌 옥사이드 단위체, 에틸렌 옥사이드 단위체 또는 이들의 혼합물을 함유한다. 알킬렌 옥사이드 단위체의 혼합물이 폴리올에 함유되는 실시양태에서, 상기 단위체는 불규칙적으로 배열되거나, 각각의 알킬렌 옥사이드의 블록에서 배열될 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 폴리올은 폴리올을 캡핑하는 에틸렌 옥사이드 쇄와 함께 프로필렌 옥사이드 쇄를 포함한다. 바람직하게, 아이소시아네이트-반응성 화합물의 작용성(functionality)은 약 3.0 이상, 가장 바람직하게 약 4.0 이상이고; 바람직하게 약 6.0 이하, 가장 바람직하게 약 5.0 이하이다. 바람직하게, 아이소시아네이트-반응성 화합물의 당량은 약 50 이상, 보다 바람직하게 약 100 이상이고, 보다 바람직하게 약 300 이상이고; 바람직하게 약 1,500 이하, 가장 바람직하게는 약 1,000 이하이다.

[0020] 본 발명에 사용된 예비중합체는, 벌크 중합법 및 용액 중합법과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 예비중합체를 제조하기 위한 반응은, 무수 조건, 바람직하게는 질소 블랭킷과 같은 불활성 대기하에서 수행되어, 대기 습기에 의한 아이소시아네이트기의 가교결합을 억제한다. 반응은, 샘플의 적정에 의해 측정된 잔류 아이소시아네이트 함량이 목적하는 이론치와 매우 근접할 때까지, 약 0°C 내지 약 150°C, 보다 바람직

하계는 약 25℃ 내지 약 90℃의 온도에서 수행된다. 예비중합체의 아이소시아네이트 함량은 바람직하게 약 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게 약 1.5중량% 이상, 가장 바람직하게 약 1.8중량% 이상이다. 예비중합체의 아이소시아네이트 함량은 바람직하게 약 10중량% 이하, 보다 바람직하게 약 5중량% 이하, 더욱 보다 바람직하게 4.5중량% 이하, 가장 바람직하게 3중량% 이하이다. "아이소시아네이트 함량"은 예비중합체의 총 중량에 대한 아이소시아네이트 잔기의 중량%를 의미한다. 예비중합체를 제조하는 반응은, 우레탄 촉매의 존재하에서 수행될 수 있다. 이들의 예로는, 카복실산의 제1 주석 염, 예를 들어 옥토에이트 제 1 주석, 올리에이트 제 1 주석, 아세테이트 제 1 주석, 및 라우레이트 제 1 주석을 들 수 있다. 또한, 다이알킬주석 다이카복실레이트, 예를 들어 다이부틸주석 디라우레이트 및 다이부틸주석 다이아세테이트는, 3급 아민 및 주석 머캡타이드와 같은 우레탄 촉매로서 당업계에 공지되어 있다. 바람직하게, 예비중합체를 제조하는 반응은 옥토에이트 제 1 주석에 의해 촉매작용된다. 사용된 촉매의 양은, 아이소시아네이트의 특성에 따라, 촉매작용되는 혼합물의 약 0.005 내지 약 5중량부이다.

[0021] 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는, 본 발명의 조성물이 아이소시아네이트 작용성 예비중합체를 연결할 수 있을 정도로 충분한 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다. 바람직하게, 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 본 발명의 조성물의 중량을 기준으로 약 40중량부 이상, 보다 바람직하게 약 45중량부 이상, 가장 바람직하게 약 50중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는, 본 발명의 조성물의 중량을 기준으로 약 90중량부 이하, 보다 바람직하게 약 80중량부 이하, 가장 바람직하게 약 60중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0022] 지방족 아이소시아네이트-함유 작용성 예비중합체를 제조하는데 유용한 폴리아이소시아네이트는, 비방향족 탄소 원자에 결합된 아이소시아네이트기를 평균 2개 이상 함유하는 임의의 아이소시아네이트를 포함한다. 본 발명에 유용한 바람직한 지방족 폴리아이소시아네이트로는, 에틸렌 다이아이소시아네이트, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 비스(4-아이소시아네이트 사이클로헥실)메탄, 트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 다이아이소시아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 1,12-도데칸 다이아이소시아네이트, 사이클로부탄-1,3-다이아이소시아네이트, 사이클로헥산 1,3- 및 1,4-다이-아이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물; 1-아이소시아나토 3,3,5-트라이메틸 5-아이소시아나토 메틸 사이클로헥산 및 아이소포론 다이아이소시아네이트를 포함한다. 보다 바람직한 지방족 폴리아이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트 및 아이소포론 다이아이소시아네이트를 들 수 있다.

[0023] 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체를 제조하는데 유용한 알콕시실란은, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 또는 아이소시아네이트기를 갖는 임의의 알콕시실란을 포함한다. 바람직하게, 상기 알콕시실란은 평균적으로 실란 마다 2개 내지 3개의 알콕시기를 갖는다. 바람직한 아이소시아네이트 반응성 기는 활성 수소 원자를 갖는 기이다. 보다 바람직한 아이소시아네이트 반응성 기는 하이드록실, 카복실산, 머캡토 및 아미노 기를 포함한다. 본 발명에 유용한 보다 바람직한 알콕시실란은, 1-머캡토프로필 트라이메톡시실란 및 비스(트라이메톡시-실릴프로필) 아민을 포함한다. 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 바람직하게 약 3.0중량% 이상의 알콕시실란기를 함유하고, 보다 바람직하게는 약 8.0중량% 이상의 알콕시실란기를 함유한다. 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 바람직하게 약 30중량% 이하의 알콕시실란기를 함유하고 보다 바람직하게 약 25중량% 이하의 알콕시실란기를 함유한다. 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 바람직하게 약 2.5중량% 이상의 아이소시아네이트기를 함유하고, 보다 바람직하게 약 3.5중량% 이상의 아이소시아네이트기를 함유한다. 지방족 아이소시아네이트-함유 예비중합체는 바람직하게 약 6.0중량% 이하의 아이소시아네이트기를 함유하고 보다 바람직하게는 약 5.0중량% 이하의 아이소시아네이트기를 함유한다. 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖는 예비중합체는, 하도제 조성물로서 사용하기 위해 충분한 수평균 분자량을 갖는다. 바람직하게, 수평균 분자량( $M_n$ )은 약 500달톤 이상, 보다 바람직하게 1,000달톤 이상이다. 바람직하게, 수평균 분자량( $M_n$ )은 약 6,000달톤 이하, 보다 바람직하게 5,000달톤 이하이다.

[0024] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트를 추가로 함유한다. 방향족 폴리아이소시아네이트는 방향족 탄소 원자에 결합된 아이소시아네이트기를, 평균 약 1개 초과, 바람직하게는 약 2개 초과를 갖는 화합물이다. 방향족 아이소시아네이트는 방향족 탄소 원자에 결합된 아이소시아네이트이다. 평균 1개 초과, 바람직하게는 2개 초과인 방향족 아이소시아네이트기를 갖는, 임의의 화합물, 올리고머 또는 예비중합체가 본 발명에 사용될 수 있다. 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트는 바람직하게 하나 이상의 폴리아이소시아네이트, 중합체 폴리아이소시아네이트, 또는 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물을 포함한다. 더욱 보다 바람직하게 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트는, i) 폴리아이소시아네이트 및 중합체 폴리아이소시아네이트 중 하나 이상, 및 ii) 알콕

시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상을 포함한다. 더욱 보다 바람직하게, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상은 인 함유 폴리아이소시아네이트와 아이소시아네이트 기와 반응성인 2개 이상의 아미노기를 함유하는 아미노알킬실란의 반응 생성물을 포함한다. 방향족 폴리아이소시아네이트가, 폴리아이소시아네이트와, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물의 부가 생성물인 실시양태에서, 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물은, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물의 수평균 분자량이 600 이상, 바람직하게 800 이상, 보다 바람직하게 1,000 이상인 전술한 바와 같은 임의의 이러한 화합물일 수 있다. 2개 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물의 수평균 분자량은 바람직하게는 6,000 이하, 바람직하게 5,000 이하, 보다 바람직하게 4,500 이하이다. 바람직한 실시양태에서, 상기 부가 생성물은 방향족 폴리아이소시아네이트, 2개 이상의 아이소시아네이트 반응성 화합물을 갖는 화합물, 및 하나 이상의 알콕시실란 및 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물의 부가 생성물을 포함한다. 본원에 유용한 하나 이상의 알콕시실란기 및 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 하나 이상의 화합물은, 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖는 예비중합체에 유용한 것으로 본원에서 전술한 것이다. 바람직한 방향족 폴리아이소시아네이트에는, 메틸 다이페닐다이아이소시아네이트, 톨릴렌 다이아이소시아네이트, 페닐렌 다이아이소시아네이트, 2,4'- 및 2,6-톨릴렌 다이아이소시아네이트 및 이들 이성질체의 혼합물, 나프틸렌 1,5-다이아이소시아네이트, 트라이페닐메탄 4,4',4' -트라이아이소시아네이트 및 이들의 중합체성 유도체, 및 트리스(아이소시아나토페닐)티오포스페이트를 포함한다. 보다 바람직한 폴리아이소시아네이트는 메틸 다이페닐다이아이소시아네이트 및 이의 중합체성 유도체, 및 트리스(아이소시아나토페닐)티오포스페이트를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 방향족 폴리아이소시아네이트는 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트 및/또는 그의 중합체성 유도체와, 하나 이상의 포스페이트 함유 방향족 폴리아이소시아네이트의 혼합물이다. 방향족 폴리아이소시아네이트는 기관의 결합 및 고리 개방된 헤테로사이클릭 화합물과의 반응을 용이하게 하기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게, 상기 방향족 폴리아이소시아네이트는 약 4중량% 이상, 가장 바람직하게 7중량% 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 상기 방향족 폴리아이소시아네이트는 약 30중량% 이하, 보다 바람직하게 약 25중량% 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 22중량% 이하, 가장 바람직하게 약 18중량% 이하의 양으로 존재한다. 방향족 폴리아이소시아네이트가 하나 이상의 방향족 아이소시아네이트 및/또는 그의 중합체성 유도체 및 하나 이상의 포스페이트 함유 방향족 폴리아이소시아네이트를 함유하는 실시양태에서, 방향족 폴리아이소시아네이트 및/또는 그의 중합체성 유도체의 양은 약 1중량% 이상, 가장 바람직하게 약 3중량% 초과이고, 포스페이트 함유 방향족 폴리아이소시아네이트의 양은 약 1중량% 이상, 보다 바람직하게 약 4중량% 이상이다. 이러한 실시양태에서, 방향족 폴리아이소시아네이트 및/또는 그의 중합체성 유도체의 양은, 약 20중량% 이하, 보다 바람직하게 약 15중량% 이하, 가장 바람직하게 11중량% 이하이고, 포스페이트 함유 방향족 폴리아이소시아네이트의 양은 약 10중량% 이하, 보다 바람직하게 약 7중량% 이하이다. 바람직한 실시양태에서, 방향족 폴리아이소시아네이트의 수평균 분자량은 약 200 이상, 보다 바람직하게 약 300 이상이다. 바람직한 실시양태에서, 방향족 폴리아이소시아네이트의 수평균 분자량은 약 800 이하, 보다 바람직하게 약 500 이하이다. 바람직한 실시양태에서, 방향족 폴리아이소시아네이트는 약 0.9 내지 약 5.5중량%의 아이소시아네이트 함량을 보여준다.

[0025] 본 발명의 조성물은, 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 형성하는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 바람직하게, 상기 사이클릭 고리는 하나 이상의 질소 및/또는 산소 원자를 함유하고, 가수분해되어 하이드록실기 및/또는 아미노기를 형성한다. 가장 바람직하게, 상기 헤테로사이클릭 고리는 적어도 하나의 산소 및 적어도 하나의 질소 원자를 둘다 함유한다. 바람직하게, 가수분해되면, 적어도 하나의 하이드록실기 및 적어도 하나의 아미노기가 형성된다. 바람직하게, 상기 헤테로사이클릭 고리는 5원 또는 6원이고, 5원 고리가 바람직하다. 바람직하게, 상기 헤테로사이클릭 고리는 아졸 고리이다. 바람직한 실시양태에서, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물은 하나 이상의 옥사졸리딘, 아이소옥사졸리딘, 옥사졸리딘 또는 옥사졸리딘다이온 기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 보다 바람직하게, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물은 하나 이상의 옥사졸리딘기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 가장 바람직하게, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물은, 하나 이상의 비스옥사졸리딘기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물은 후술하는 바와 같이 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성 기의 당량에 대한 아이소시아네이트 당량의 비를 제공하기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게, 습기

에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물은, 약 1중량% 이상, 보다 바람직하게 2중량% 이상, 가장 바람직하게 3중량% 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물은 약 10중량% 이하, 보다 바람직하게 7중량% 이하, 가장 바람직하게 6중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0026] 본 발명의 조성물은 추가로 용매를 포함한다. 조성물의 모든 성분들을 용해 또는 분산시키는 어떠한 용매도 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 용매는 주변 조건하에서 휘발된다. 바람직하게, 상기 용매의 비점은 약 50°C 내지 약 180°C이다. 바람직한 용매는, 케톤, 에스터, 에터 및 탄화수소를 포함한다. 보다 바람직한 용매는, 케톤 및 아세테이트이고, 메틸 에틸 케톤, 3-메톡시부틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트가 가장 바람직하다. 상기 용매는 본 발명의 다른 성분들을 분산 또는 용해시키기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게, 상기 용매는 약 35중량% 이상, 보다 바람직하게 약 40중량% 이상, 보다 바람직하게 약 45중량% 이상, 가장 바람직하게 약 50중량% 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 상기 용매는 약 85중량% 이하, 보다 바람직하게 약 75중량% 이하, 가장 바람직하게 약 70중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0027] 본 발명의 조성물은 추가로 아이소시아네이트 반응성 기와 아이소시아네이트기의 반응을 위한 것으로 당업계의 숙련자들에게 공지된 하나 이상의 아민 또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매를 포함한다. 바람직하게, 상기 촉매는 주변 조건에서 휘발성이 아니다. 이러한 화합물은 당업계에 공지되어 있다. 바람직한 촉매는 유기금속성 화합물, 아민계 촉매 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게, 유기금속성 화합물 및 아민계 촉매의 혼합물이 사용된다. 바람직한 유기금속성 촉매는 금속 알카노에이트, 금속 아세테이트, 및 금속 아세틸아세토네이트이다. 바람직한 금속 알카노에이트 촉매는 비스무쓰, 아연, 칼륨 및 나트륨 알카노에이트, 예를 들어 비스무쓰 옥토에이트, 비스무쓰 네오데카노에이트, 아연 옥토에이트, 칼륨 옥토에이트, 및 나트륨 옥토에이트를 포함한다. 금속 아세테이트는 칼륨 아세테이트를 포함한다. 금속 아세틸 아세토네이트는 철 아세틸 아세토네이트 및 다이부틸 주석 다이아세틸아세톤을 포함한다. 바람직한 금속 염 촉매는 금속으로서 비스무쓰 또는 주석을 함유하고, 주석이 가장 바람직하다. 바람직한 아민 촉매는 다이모폴리노다이알킬 에터, 다이((다이알킬모폴리노)알킬)에터, 비스-(2-다이메틸아미노-에틸)에터, 트라이에틸렌 다이아민, 펜타메틸다이에틸렌 트리아민, N,N-다이메틸사이클로-헥실아민, N,N-다이메틸 피페라진 4-메톡시에틸 모폴린, N-메틸모폴린, N-에틸 모폴린, 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 다이모폴리노다이알킬 에터는 다이모폴리노다이에틸 에터이다. 바람직한 다이((다이알킬-모폴리노)알킬)에터는 (다이-(2-(3,5-다이메틸모폴리노)에틸)에터)이다. 3급 아민은 아이소시아네이트 반응성 기와 아이소시아네이트의 반응을 촉매작용하는데 충분한 양으로 사용된다. 바람직하게, 3급 아민은 본 발명의 조성물의 총량을 기준으로 약 0.15중량부 이상, 가장 바람직하게 약 0.2중량부 이상의 양으로 사용된다. 바람직하게, 3급 아민은 본 발명의 조성물의 중량을 기준으로 약 2.0중량부 이하, 보다 바람직하게 약 1.75중량부 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 1.0중량부 이하, 가장 바람직하게 약 0.4중량부 이하의 양으로 사용된다. 유기금속성 화합물계 촉매는, 사용되는 경우, 바람직하게는, 본 발명의 조성물의 중량을 기준으로 약 0중량부 이상, 보다 바람직하게 약 0.01중량부 이상, 가장 바람직하게 약 0.02중량부 이상의 양으로 사용된다. 이러한 유기금속성 화합물계 촉매는, 접착제 조성물의 중량을 기준으로 약 5중량부 이하, 보다 바람직하게 약 2.0중량부 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 1중량부 이하, 가장 바람직하게 약 0.6중량부 이하의 양으로 사용된다.

[0028] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 필름 형성 수지를 추가로 포함할 수 있다. 필름 형성 수지는 바람직하게 고분자량 수지이다. 필름 형성 수지는, 기관의 표면에 침착되는 경우 본 발명의 조성물에 강도를 제공하는 필름을 형성하기 위해서 존재한다. 용매 증발시 필름을 형성하는 임의의 고분자량 수지가 사용될 수 있다. 상기 고분자량 수지는, 기관의 표면과 반응하거나 접착제 시스템과 반응하는 작용기를 가질 수 있다. 다르게는, 고분자량 수지가 본 발명의 조성물에서 작용하기 위해서 반응성 작용기가 요구되지 않는다. 바람직한 필름 형성 수지의 예는, 비닐, 아크릴레이트, 스티렌, 다이엔, 메타크릴레이트, 알릴, 티올렌, 비닐 에터, 불포화 에스터, 이미드, V-비닐 아크릴아마이드 함유 기 및 이들의 혼합물 등을 포함하는 하나 이상의 작용기를 함유하는 수지이다. 바람직한 작용기는 아크릴레이트 작용기이다. 상기 수지는 바람직하게는 용매의 증발시 강한 필름의 형성을 용이하게 하는 분자량을 갖는다. 바람직하게, 고분자량 수지의 중량평균 분자량은 약 5,000 이상, 보다 바람직하게 약 10,000 이상, 가장 바람직하게 약 15,000 이상이다. 바람직하게, 고분자량 수지의 중량평균 분자량은 약 200,000 이하, 보다 바람직하게 약 150,000 이하, 가장 바람직하게 약 100,000 이하이다. 필름 형성 수지는 기관에 필름을 형성하기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직하게, 상기 필름 형성 수지는 약 0중량% 이상, 가장 바람직하게 약 1중량% 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게, 상기 필름 형성 수지는 약 8중량% 이하, 가장 바람직하게 약 3중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0029] 본 발명의 조성물은 목적하는 색상, 점도 및 처짐 저항(sag resistance)을 조성물에 제공하는, 카본 블랙과 같은 하나 이상의 강화 충전제를 추가로 포함할 수도 있다. 하나 이상의 강화 충전제가 조성물에 사용될 수 있고 바람직하게는 하나 이상의 카본 블랙이다. 본 발명에 사용된 카본 블랙은 이것이 비전도성이 되도록 특별히 처리되지 않은 표준 카본 블랙일 수 있다. 표준 카본 블랙은 특별히 표면 처리 또는 산화되지 않은 카본 블랙이다. 하나 이상의 비전도성 카본 블랙은 표준 카본 블랙과 함께 사용될 수 있지만, 이러한 도입이 불필요한 비용을 추가할 수 있다. 조성물 내 카본 블랙의 양은 목적하는 색상, 점도 및 처짐 저항을 제공하는 양이다. 카본 블랙은 조성물의 중량을 기준으로 바람직하게는 약 0중량% 이상, 보다 바람직하게 약 2중량% 이상, 가장 바람직하게 약 4중량% 이상의 양이다. 카본 블랙은, 조성물의 중량을 기준으로, 바람직하게 약 20중량% 이하, 보다 바람직하게 약 15중량% 이하, 가장 바람직하게 약 12중량% 이하의 양이다. 표준 카본 블랙은 당업계에 공지되어 있고, 콜롬비안(Colombian)에서 시판중인 라벤(RAVEN; 상표) 790, 라벤(상표) 450, 라벤(상표) 500, 라벤(상표) 430, 라벤(상표) 420 및 라벤(상표) 410 카본 블랙, 카봇(Cabot)에서 시판중인 CSX(상표) 카본 블랙, 및 데구사(Degussa)에서 시판중인 프린텍스(Printex, 상표) 30 카본 블랙이다. 비전도성 카본 블랙은 당업계에 공지되어 있고, 콜롬비안에서 시판중인 라벤(상표) 1040 및 라벤(상표) 1060 카본 블랙을 포함한다.

[0030] 본 발명의 조성물은 자외선으로 조사시 형광발광하는 성분을 추가로 함유할 수 있다. 형광 성분은 다양한 공급처, 예를 들어 알드리히 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Co., 미국 위스콘신주 밀워키 소재)에서 용이하게 입수가능하다. 구체적인 예를 들면, 형광 성분은 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals, 미국 뉴욕주 테리타운 소재)에서 시판중인 유티텍스(Uvitex) OB 상표 형광제일 수 있다. 하도제에 첨가된 형광제의 양은, 자외선을 조사하는 경우 하도제로 처리된 창이 뚜렷해지는 양이다. 본 발명의 조성물은 추가로 안정화제의 오가노포스파이트를 추가로 포함할 수 있다. 오가노포스파이트는 기관 표면에 대한 접착제 조성물의 결합의 내구성을 개선시키기에 충분한 양으로 존재한다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 광 안정화제를 포함한다. 결합된 구조물의 수명의 상당 기간 동안 기관에 대한 내구성 결합을 유지하는 시스템을 용이하게 하는 광 안정화제가 사용될 수 있다. 또다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 조성물은 추가로 자외선 흡수제를 포함한다. 기관에 대한 접착제의 결합의 내구성을 개선시키는 자외선 흡수제가 사용될 수 있다. 바람직한 UV 광 흡수제는 벤조페논 및 벤조트라이졸을 포함한다. 이러한 첨가제는, 본원에서 참고로 인용되는 미국 특허 출원 공개공개 제 2006-0124225 호에 기술되어 있다.

[0031] 조성물이 기관 표면에 대한 우수한 접착성 및 긴 개방 시간 둘다를 제공하기 위해서, 지방족 아이소시아네이트기에 대한 방향족 아이소시아네이트기의 비가 중요하다. 상기 비가 너무 높으면, 개방 시간은 단축되고, 상기 비가 너무 낮으면, 하도제가 특정 기관에 잘 결합되지 않을 것이다. 바람직하게, 상기 비는 약 0.5:1.0 이상, 보다 바람직하게 약 0.8:1.0 이상, 더욱 보다 바람직하게 약 0.9:1.0 이상, 더욱 보다 바람직하게 약 1.0:1.0 이상, 가장 바람직하게 약 1.05:1.0 이상이다. 바람직하게, 상기 비는 약 1.5:1.0 이하, 보다 바람직하게 약 1.3:1.0 이하, 가장 바람직하게 약 1.2:1.0 이하이다. 또한, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물을 유발하는 아이소시아네이트 반응성 기의 당량수에 대한 존재하는 아이소시아네이트기의 비는 바람직하게 약 0.8:1.0 이상, 보다 바람직하게 약 1.0:1.0 이상, 가장 바람직하게 약 1.5:1.0 이상이다. 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물을 유발하는 아이소시아네이트 반응성 기의 당량수에 대한 존재하는 아이소시아네이트기의 비는 바람직하게 약 5.3:1.0 이하, 보다 바람직하게 약 5.0:1.0 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 2.7:1.0 이하, 가장 바람직하게 약 1.7:1.0 이하이다. 가장 바람직한 실시양태에서, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물을 유발하는 아이소시아네이트 반응성 기의 당량수에 대한 존재하는 아이소시아네이트기의 비는 바람직하게 약 1.5 내지 약 1.7이다. 상기 비가 너무 낮으면, 조성물은 기관에 잘 연결되지 않을 것이고, 상기 비가 너무 높으면, 상기 조성물은 긴 개방 시간을 나타내지 않을 것이다. 본 발명의 조성물은 바람직하게 약 1중량% 이상, 보다 바람직하게는 2중량% 이상의 알콕시실란을 함유한다. 바람직하게, 본 발명의 조성물은 10중량% 이하, 바람직하게는 4중량% 이하의 알콕시실란기를 함유한다.

[0032] 이 조성물은 용매 중에 상기 성분들을 접촉시키고 혼합시켜 용액 또는 분산액을 형성함으로써 제조된다. 아이소시아네이트기와 알콕시실란기 간의 때이른 반응을 예방하기 위해서 습기-부재 환경에서 혼합하는 것이 바람직할 것이다.

[0033] 본 발명의 시스템은, 플라스틱, 금속, 코팅된 금속, 유리, 복합체 등에 결합하기 위해서 고안된, 아크릴산, 메타크릴산, 아이소시아네이트, 실록시 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 임의의 접착제를 사용할 수 있다. 바람직한 접착제 시스템은, 아이소시아네이트기, 실록시기 또는 아이소시아네이트와 실록시기의 조합을 갖는 접착제이다. 아이소시아네이트기 또는 아이소시아네이트와 실록시기를 갖는 접착제 시

시스템이 가장 바람직하다. 아이소시아네이트기를 갖거나 아이소시아네이트기와 실록시기를 갖는 접착제 시스템이 가장 바람직하다. 아이소시아네이트기를 갖거나 아이소시아네이트기와 실록시기를 갖는 바람직한 접착제 시스템의 예는, 본원에서 참고로 인용중인, 미국특허 제 4,374,237 호, 미국특허 제 4,687,533 호, 미국특허 제 4,780,520 호, 미국특허 제 5,063,269 호, 미국특허 제 5,623,044 호, 미국특허 제 5,603,798 호, 미국특허 제 5,852,137 호, 미국특허 제 5,976,305 호, 미국특허 제 5,852,137 호, 미국특허 제 6,512,033 호의 관련 부분에 개시되어 있다. 본 발명에 유용한 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제는 일반적으로 아이소시아네이트 작용성을 갖는 예비중합체, 상기 예비중합체의 경화를 위한 촉매, 및 당업계의 숙련자들에게 공지된 다른 첨가제를 포함한다. 본 발명에 사용된 예비중합체는 폴리우레탄 접착제 조성물에 사용된 통상적인 예비중합체일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 예비중합체는 실란 작용기를 갖는 화합물 또는 중합체와 혼합된다. 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 예비중합체는 실란 작용기 뿐만 아니라 아이소시아네이트 작용기를 갖는다. 실란 작용기를 갖는 우레탄 예비중합체는 접착제에 사용되는 전체 예비중합체로서 사용되거나, 실란 작용기를 갖지 않는 예비중합체와 혼합될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 본 발명의 접착제 조성물은 가요성 주쇄를 갖고 실란을 축합이 가능한 실란 잔기를 갖는 중합체를 함유한다. 가요성 주쇄를 갖는 중합체는, 실란을 축합이 가능한 실란으로 작용화될 수 있는 가요성 주쇄를 갖는 임의의 중합체일 수 있다. 바람직한 중합체 주쇄는 폴리에터, 폴리우레탄, 폴리올레핀 등이다. 보다 바람직한 중합체 주쇄는, 폴리에터 및 폴리우레탄이고, 가장 바람직한 것은 폴리에터이다. 이러한 접착제 조성물의 예는 마흐디(Mahdi)의 미국 특허출원 공개 제 2002/01550 A1 호에 개시되어 있다. 더욱 보다 바람직하게는, 상기 중합체는 실란을 축합이 가능한 실란 잔기를 갖는 폴리에터이다. 일부 실시양태에서, 본 발명에 유용한 중합체는, 본원에서 그 전체를 참고로 인용중인, 유키모토(Yukimoto) 등의 미국특허 제 4,906,707 호; 이와키리(Iwakiri) 등의 미국특허 제 5,342,914 호; 유키모토의 미국특허 제 5,063,270 호; 유키모토 등의 미국특허 제 5,011,900 호; 또는 스즈키(Suzuki) 등의 미국특허 제 5,650,467 호에 개시된 중합체이다. 더욱 보다 바람직하게 이러한 중합체는 분자 당 하나 이상의 반응성 규소기를 함유하는 옥시알킬렌 중합체이다. "실록시기", "반응성 규소기" 또는 "실란을 축합이 가능한 반응성 실란"이라는 용어는, 가수분해성 기 또는 하이드록실기가 규소 원자에 결합되고 실란을 축합 반응을 통해 가교 결합가능한, 규소-함유 기를 의미한다. 가수분해성 기를 구체적으로 한정하지는 않지만, 통상적인 가수분해성 기로부터 선택된다. 구체적인 예로는, 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 아실옥시기, 케톡시메이트기, 아미노기, 아미도기, 산 아미도기, 아미노-옥시기, 머캡토기, 및 알케닐옥시기이다. 이들 중 바람직한 것은, 수소 원자, 알콕시기, 아실옥시기, 케톡시메이트기, 아미노기, 아미도기, 아미노-옥시기, 머캡토기, 및 알케닐옥시기이다. 알콕시기가 보다 바람직하고, 메톡시 또는 에톡시기가 이들의 온화한 가수분해성으로 인해 취급하기 용이하기 때문에 가장 바람직하다. 하나 내지 3개의 하이드록실기 또는 가수분해성 기는 하나의 규소 원자에 결합될 수 있다. 2개 이상의 하이드록실기 또는 가수분해성 기가 반응성 규소기 마다 존재하는 경우, 이들은 동일하거나 상이할 수 있다. 반응성 규소기는 하나 이상의 규소 원자를 가질 수 있다.

[0034] 본 발명의 조성물은 다양한 기관, 예를 들어 플라스틱(이러한 플라스틱은 고 및/또는 저 표면 에너지를 가질 수 있다), 시트 몰딩 화합물, 금속, 복합체, 코팅된 금속, 유리 및 목재를 위한 하도제로서 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 동일한 재료의 기관, 및 전술한 재료의 임의의 혼합물의 기관을 조립하기 위해서 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 바람직하게는 저 표면 에너지 플라스틱 기관을 다른 기관 또는 다른 종류의 기관에 결합시키기 위해서 바람직하게 사용된다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 저 표면 에너지를 갖는 하나 이상의 기관은 저 표면 에너지를 갖지 않거나 고 표면 에너지를 갖는 하나 이상의 기관에 결합될 수도 있다. 또다른 실시양태에서, 상기 기관은 시트 몰딩 화합물이고, 이러한 표면은 임의의 다른 종류의 기관에 결합될 수 있다. 저 표면 에너지 플라스틱을 사용하는 경우, 저 표면 에너지 플라스틱의 표면은, 본 발명의 조성물을 적용하기 전에 표면 처리될 수 있다. 플라스틱의 표면에 존재하는 극성 기의 개수를 증가시키는 임의의 공지된 표면 처리 수단(연소 처리, 코로나 방전 처리, 화학적 에칭)이 사용될 수 있다.

[0035] 일반적으로, 기관들을 서로 결합시키는 방법은, 본 발명의 조성물을 기관의 표면과 접촉시키고 본 발명의 조성물의 용매를 휘발시키는 단계를 포함한다. 그 후, 적합한 접착제를, 하나 이상의 다른 기관과 결합될 기관의 일부를 따라 기관의 표면에 적용한다. 그 후, 상기 접착제를 제 2 기관과 접촉시켜, 접착제를 기관들 사이에 배치시킨다. 상기 접착제를 경화시켜 기관들 사이에서 견고한 결합을 형성한다.

[0036] 본 발명의 조성물은 당분야의 숙련자들에게 공지된 임의의 수단에 의해 적용될 수 있다. 이는, 블러싱, 롤링, 또는 조성물-함유 천을 접착제가 적용될 기관의 표면에 적용하여 충분한 본 발명의 조성물을 표면에 적용시킴으로써, 수동으로 적용될 수 있다. 바람직하게, 상기 조성물은 로봇을 사용하여 적용된다. 이러한 공정을 위한 유용한 로봇은, 노드슨 코포레이션(Nordson Corporation, 미국 오하이오주 암허스트 소재)에서 공급된 자동화 하도제 분배 도포기를 사용하는, 예를 들어 패닉 로보틱스 아메리카(Fanuc Robotics America, 미국 미시간주

로체스터 힐스 소재)에서 시판중인 M710I이다. 상기 조성물은 하도제-처리 후 적어도 약 8 내지 약 15 초의 건조 시간이 존재하도록 적용된다. 바람직하게, 상기 접착제는 상기 조성물의 적용 후 적어도 20 초에 적용된다. 상기 조성물은 일관성있는 필름을 형성하기에 충분한 양으로 적용된다. 바람직하게, 상기 필름은, 용매를 휘발시킨 후, 약 1 $\mu$ m 이상, 보다 바람직하게는 약 3 $\mu$ m 이상, 가장 바람직하게는 약 5 $\mu$ m 이상의 두께를 나타낸다. 바람직하게, 상기 필름의 두께는, 용매를 휘발시킨 후, 약 20 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게 약 16 $\mu$ m 이하, 가장 바람직하게 14 $\mu$ m 이하이다.

[0037] 일부 실시양태에서, 상기 접착제 조성물은 본 발명의 조성물의 적용 후 곧바로 기관에 적용된다. 본 발명의 조성물의 적용과 접착제의 적용 사이의 최소 시간은, 용매를 휘발시키기에 충분한 시간이다. 일부 실시양태에서, 상기 접착제는 본 발명의 조성물의 적용 위치와는 상이한 위치(예를 들어, 공장의 상이한 부분 또는 상이한 공장)에서 적용될 수 있다. 추가로, 상기 공장들은 수 마일(예를 들어, 수 백 또는 수 천 마일) 떨어져 있을 수도 있다. 상기 접착제 조성물은 본 발명의 조성물의 적용 이후에 긴 시간 경과 후 적용될 수 있다. 본 발명의 하도제 조성물의 적용과 표면에 접착제의 적용 간의 시간은, 본 발명의 하도제 조성물이 접착제에 여전히 연결될 수 있는 임의의 기간일 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 조성물의 적용과 접착제 조성물의 적용 간의 시간은, 바람직하게 약 5일 이상, 보다 바람직하게 30일 이상, 더욱 보다 바람직하게 약 3개월(90일) 이상, 더욱 보다 바람직하게 약 9개월 이상, 가장 바람직하게 약 1년까지일 수 있다. 본 발명의 조성물의 적용과 접착제 조성물의 적용 사이의 기간은 약 1년 이하, 보다 바람직하게 약 9개월 이하, 더욱 보다 바람직하게 약 90일 이하, 바람직하게 약 60일 이하일 수 있다.

[0038] 창에 하도제를 적용하는 하나의 방법은, (a) 광이 창을 향하게 하여 기관의 일부를 조명하는 단계; (b) 본 발명의 조성물을 상기 창을 조사된 부분을 따라 적용하는 단계를 포함한다. 상기 조성물이 증발될 성분을 함유하는 경우, 상기 공정은, 상기 성분이 증발되어 조성물의 적용 영역을 나타냄에 따라 기관의 적외선 상을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 조성물이 자외선에 의해 조사될 때 형광발광하는 성분을 함유하는 경우, 상기 공정은 상기 기관을 자외선으로 조사하여 상기 조성물의 적용 영역을 나타내는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 공정은, 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 것으로, 통상적으로 양도된 미국 특허출원공개 제 2003/0232152A1 호 및 PCT 국제특허공개 제 2003/106579 호(2003년 6월 11일자 출원됨)에 개시된 바와 같이 수행될 수 있다(PCT 국제특허공개 제 03/19745 호 참조).

[0039] 접착제 조성물을 기관에 적용하고, 그 후에 상기 제 1 기관상의 접착제를 제 1 기관과 접촉한다. 그 후, 상기 접착제를 경화 조건에 노출시킨다. 바람직한 실시양태에서, 하나의 기관은 저 표면 에너지 플라스틱이고, 다른 기관은, 선택적으로 페인트처리될 수 있는, 플라스틱, 금속, 유리섬유 또는 복합체 기관이다. 일반적으로, 하도제 및 접착제는, 대기 습기의 존재로 인하여 주변 온도에 적용된다. 대기 습기로의 노출은 접착제의 경화를 유발하는데 충분하다. 대류열, 또는 마이크로파 가열에 의해 및/또는 습도 챔버(humidity chamber)를 사용하는 것과 같은 대기 내의 습기의 양의 개선에 의해 경화 접착제에 열을 적용함으로써 경화가 추가로 가속화될 수 있다.

[0040] 바람직하게 결합된 접착제 시스템은 하기 시험에 따라 시험되는 경우 하기 특성을 나타낸다. 바람직하게, 연소 처리된 폴리프로필렌에 결합되는, 본 발명의 결합 시스템은, 본 발명의 조성물을 적용시킨 후 약 90일 경과후 접착제를 적용하는 경우, 후술하는 바와 같은 습포제 시험에 노출시킨 후, 약 75% 초과 of 응집 파괴를 나타낸다. 바람직하게, 본 발명의 결합 시스템의 t-박리 강도는, 후술하는 방법에 따라 약 50 N/cm 이상, 보다 바람직하게 약 60 N/cm 이상이며, 여기서 접착제의 적용은 본 발명의 조성물을 적용한 후 약 28일 경과시 수행된다.

[0041] 본 발명의 조성물에 비하여 기술된 성분들의 모든 백분율은 조성물의 총 중량을 기초로 한 것이다. 본원에서 기술한 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(SEC로서 지칭됨)에 의해 측정될 수 있는 수평균 분자량이다. 폴리우레탄 예비중합체의 경우, 당업계의 숙련자들에게 공지된 바와 같이 반응하는 아이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물의 당량비로부터 대략적인 수평균 분자량을 계산하는 것도 가능하다. 다르게 언급하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준으로 접착제 시스템의 중량을 기준으로 한다.

[0042] 본 발명의 예시적인 실시양태

[0043] 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위해서 제공되는 것이지만, 본 발명의 범주를 한정하고자 하는 것은 아니다. 모든 부 및 백분율은, 다른 언급이 없는 한, 중량을 기준으로 한다.

[0044] 시험 방법

- [0045] 기관 준비
- [0046] 랩 전단 시험은 하기 시험 절차에 따라 몇몇의 연소 처리된 유리 섬유 강화된 폴리프로필렌(PP) 부품에 대해 수행되었다. e-코팅된 샘플의 시험 표면은 헵탄으로 세척하고, 보푸라기 없는 종이로 건조시켰다. 건조되고 세척된 표면 위에, 시험되는 하도제 조성물을 적용하고, 15분 동안 플래싱 오프되도록 하였다. PP 판의 시험 표면을 헵탄으로 세척하고, 보푸라기 없는 종이로 건조시켰다. 건조된 PP 표면을, 화염과 기관 사이의 거리를 100mm로 하고 기관 속도를 600mm/초로 하여, 추가의 산소 첨가 없이 50:2의 공기-프로판 혼합물을 사용하여 아르코텍크 오베르플라크테크니크 게이메하(ARCOTEC, Oberflachtechnik GmbH)로부터의 아르코가스(ARCOGAS) FTS 101D를 사용하여 연소 처리에 노출시켰다.
- [0047] 퀵 나이프 접착(Quick Knife Adhesion).
- [0048] 퀵 나이프 접착 시험법에서, 하도제는 표준화된 도포기를 사용하여 세척된 플라스틱 기관에 적용하여 12 내지 13 $\mu$ m 두께의 균일한 필름을 수득하였다. 15분의 제한된 플래싱 오프 시간 후에, 한정된 구조, 전형적으로 10mm(높이) $\times$ 10 내지 15 mm(폭) $\times$ 200mm(길이)를 갖는 접착제 비드를 적용하였다. 접착제 비드를, 약 6mm의 높이까지 압착하였다. 후술하는 바와 같이 노출시킨 후, 하기 시험을 수행하였다. 접착제 비드를 기관에 대해 평행하게 약 10mm로 가장자리에서 절단하고 90° 각도에서 박리하였다. 각각 약 10mm에서, 박리된 비드를 칼로 기관까지 절단하고 계속 박리하였다. 박리된 샘플의 응집 파괴율을 평가하였는데, 파괴율은 접착제의 경화된 덩어리 내의 파괴율을 의미하며, 각각 1은 약 0%의 응집 파괴이고, 1은 약 25%의 응집 파괴이고, 3은 약 50%의 응집 파괴이고, 4는 약 75%의 응집 파괴이고, 5는 약 100%의 응집 파괴이다. 파괴 모드(%)로서 본원에 사용되는 경우, a는 하도제를 보유하거나 보유하지 않는 접착제가 기관으로부터 박리됨을 의미하고, b는 접착제가 하도제로부터 박리됨을 의미한다.
- [0049] 노출 사이클
- [0050] 수행된 스크리닝을 위한 노출 사이클은 (1) 23℃ 및 50%의 상대습도에서 7일 동안, (2) 23℃의 물에서 추가 7일, (3) 90℃에서 7일, 및 (4) 습포제에서 추가 7일 동안이다. 습포제 처리는, 샘플을 면직물과 함께 포장하고, 상기 면직물 포장재를 10배의 물로 포화시키고, 후속적으로 알루미늄 호일 및 폴리에틸렌(PE) 호일로 둘러싸서 증발을 피하는 단계를 포함한다. 포장된 샘플은 70℃에서 7일 동안, 16시간 동안 -20℃에 노출된 후, 주변 온도가 되도록 하고, 미포장된 샘플은 23℃에서 2시간 저장하였다.
- [0051] 박리 강도
- [0052] 박리 강도 값은 즈위크/로엘(Zwick/Roell) ZWART.PRO.와 같은 인장 시험 기기를 사용하여 T-박리 시험을 적용함으로써 측정하였다. 플라스틱 부품을 3 $\times$ 20 cm 조각으로 절단하였다. 퀵 나이프 시험 설명에서 기술한 바와 같이, 세척, 하도제-처리 및 접착제 적용을 수행하였다. 준비된 샘플을 장치에 고정시키고, 샘플을 90° 각도에서 박리시키고, 박리 강도 값을 N/cm의 단위로 측정하고, 여기서 길이(단위: cm)는 박리된 비드의 폭이다.
- [0053] 하기 실시예에 사용된 조성물에 사용된 성분들은 하기 표 1에 기재하였다.

[0054] [표 1]

성분	양(%)
예비중합체 <sup>1</sup>	49.49
메틸렌 다이페닐아이소시아네이트 (테스모두어(DESMODUR) VL-R-20) <sup>2</sup>	5.35
트리스(아이소시아나토펜)티오포스페이트 부가 생성물 <sup>7</sup>	3.70
인코졸(INCOZOL, 상표) LV <sup>3</sup> 비스옥사졸리딘	4.33
인코졸(상표) <sup>4</sup> 우레탄 비스옥사졸리딘(4작용성, 당량 125)	0.48
파랄로이드(PARALOID) <sup>4</sup> (상표) B49N 아크릴계 필름 형성 수지	1.51
카부 블랙, 라벤 <sup>6</sup> (상표) 420	10.04
다이에틸 말로네이트	0.47
3-메톡시-n-부틸 아세테이트	2.29
N,N-다이에틸 피페라진(제프캣(JEFFCAT, 상표) DMP <sup>6</sup> )	0.22
메틸 에틸 케톤	22.17
1 분자량이 426인 프로폭실화 펜타에리스리톨, 아이소포론 다이아이소시아네이트 및 4개의 지방족 아이소시아네이트기를 갖는 1 머캅토프로필트라이메톡시실란의 반응 생성물 2. 바이엘(Bayer)의 상표 3 인더스트리얼 코폴리머스 리미티드(Industrial Copolymers Ltd)의 상표 4. 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)의 상표-60,000MPa의 점도를 갖는 열가소성 아크릴계 수지 5. 콜럼비안 케미칼(Columbian Chemical)의 상표 6. 헌츠맨(Huntsman)의 상표 7. 2.3:1.0의 몰비의 비스(트라이메톡시실릴프로필)아민/트리스(p-아이소시아나토펜) 티오포스페이트의 단량체 반응 생성물. 이는 약 7%의 에틸 아세테이트를 함유함	

[0055]

[0056]

생성된 조성물에서, 지방족 아이소시아네이트에 대한 방향족 아이소시아네이트의 당량비는 1.05이고, 옥사졸리딘의 가수분해성 당량에 대한 아이소시아네이트기의 비가 1.62이고, 실란의 중량%가 1.8이고, 고체 함량이 43%이다.

[0057]

베타실(BETASEAL) 1759, 1850, 1855, L1 FRB; BS L1 DCG 1분획 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제; 및 베타메이트(BETAMATE) 7160 1분획 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제를 갖는 하도제 조성물의 시험의 결과는 하기 표 2 내지 7에 나타났다. 베타실 및 베타메이트는 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)의 상표이다.

[0058]

하기 표 2는, 15분의 플래칭 오프 및 7일 동안의 23°C/50% 상대습도의 노출 및 추가로 7일 동안 습포제에 노출한 후에, 연소 처리된 유리 섬유 강화 폴리프로필렌 상의 베타실 1759 접착제와 함께 본 발명의 조성물의 랩 전단 값을 나타낸다.

[0059]

[표 2]

7일 23°C/50% 상대습도에서의 박리강도(MPa)	7일 23°C/50% 상대습도에서의 파괴 모드 % 응집 파괴	추가 7일 습포제 처리 후 박리 강도(MPA)	추가 7일 습포제 처리 후 파괴 모드 % 응집 파괴
6.93	90.00(a)	4.04	75.00(a)

[0060]

[0061]

하기 표 3은, 24시간의 플래칭 오프 시간 및 7일 동안의 23°C/50% 상대습도의 노출, 7일의 수분 노출 및 추가로 7일의 습포제 노출 후에, 연소 처리된 유리 섬유 강화 폴리프로필렌 상의 베타실 1759 접착제 및 베타메이트 7160 접착제와 함께 본 발명의 하도제의 랩 전단 값을 나타낸다.

[0062] [표 3]

접착제	7일 상온 응집 파괴 (%)	7일 상온 박리 강도 (N/cm)	7일 물 응집 파괴 (%)	7일 물 박리 강도 (N/cm)	7일 습포제 응집 파괴 (%)	7일 습포제 박리 강도 (N/cm)
BS 1759	100.00	69.47	90.00	57.21	100.00	56.70
BS 1759	100.00	79.50	100.00	69.46	100.00	65.79
평균	100.00	74.49	95.00	63.34	100.00	61.25
BM7160	100.00	78.57	100.00	73.56	100.00	61.48

[0063]

[0064] 하기 표 4는 15분의 개방 시간 및 7일 동안의 23℃/50% 상대습도의 노출 후 및 추가의 7일 동안의 습포제 노출 후에, 연소 처리된 폴리프로필렌 상의 베타실 1759 접착제와 함께 본 발명의 하도제 조성물의 결합 성능을 평가함을 설명한다.

[0065] [표 4]

기관	7일 상온 응집 파괴(%)	7일 상온 박리 강도(N/cm)	7일 습포제 응집 파괴(%)	7일 동안 습포제 박리 강도(N/cm)
유동 영역	90.00	73	50.00	56
가압 영역	100.00	82.00	100.00	69.00
평균	95.00	77.50	75.00	62.50

[0066]

[0067] 표 5는 2주 및 4주의 개방 시간(23℃/50% 상대습도) 이후의 연소 처리된 유리 섬유 강화된 폴리프로필렌 상에서의 베타실 1759 접착제와 함께 본 발명의 조성물의 킥 나이프 및 T-박리 시험 결과를 설명한다. 하도제 처리된 유리 섬유 강화된 폴리프로필렌은, 하도제를 적용한 후 2주 및 4주 경과시 접착제와 접촉시켰다.

[0068] [표 5]

접착제	개방 시간 (주)	7일 상온 응집 파괴 (%)	7일 상온 박리 강도 (N/cm)	7일 물 응집 파괴 (%)	7일 물 박리 강도 (N/cm)	7일 습포제 응집 파괴 (%)	7일 습포제 박리 강도 (N/cm)
BS 1759	2	100.00	59.64	90.00	53.23	90.00	70.02
BS 1759	2	100.00	58.15	90.00	38.25	80.00	56.84
평균	2	100.00	58.90	90.00	45.74	85.00	63.43
BS L1 FRB	4	90	75.10	100	74.57	90	75.30
BS L1 DCG	4	85	71.13	100	71.14	85	65.25
평균	4	85.00	73.12	100.00	72.86	85.00	70.28

[0069]

[0070] 표 6은 32℃ 및 80% 상대습도에서 상이한 개방 시간 후 e-코팅상에서의 상이한 베타실 접착제와 함께 본 발명의 하도제 조성물의 킥 나이프 접착 시험 결과를 설명한다.

[0071] [표 6]

접착제	개방 시간	7일 상온 응집 파괴 (%)	추가 7일 물 응집 파괴 (%)	추가 7일 습포제 응집 파괴 (%)
BS 1759	14 일	100.00	100.00	100.00
BS 1855	14 일	100.00	100.00	100.00
BS 1850	14 일	100.00	100.00	100.00
BS 1759	1 개월	100.00	100.00	100.00
BS 1855	1 개월	100.00	100.00	100.00
BS 1850	1 개월	100.00	85.00 (b)	100.00
BS 1759	3 개월	90.00	100.00	100.00
BS 1855	3 개월	100.00	100.00	100.00
BS 1850	3 개월	90.00 (b)	90.00 (b)	90.00 (b)

[0072]

[0073]

하기 표 7은 32℃ 및 80% 상대습도에서의 15분 개방 시간 후, 상이한 플라스틱 상의 베타실 1759 접착제와 함께 본 발명의 하도제 조성물의 록 나이프 접착 시험 결과를 설명한다.

[0074]

[표 7]

기판	7일 상온 응집 파괴 (%)	추가 7일 습포제, 응집 파괴 (%)	추가 14일 습포제, 응집 파괴 (%)
SMC 8900B 벤솔리트	90.00	90.00	90.00
SMC 610 이노플라스트	90.00	85.00(a)	85.00(a)
PBT/ASA 울트라두어	100.00	85.00(a)	100.00

SMC는 시트 몰딩 화합물이다.  
PBT/ASA는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 그래프트 아크릴기를 갖는 아크릴로니트릴-스티렌 아세테이트의 블렌드이다.

[0075]

[0076]

제 1 조성물의 실시양태에서, 본 발명은 a) 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체; b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트; c) 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성기를 형성하는 하나 이상의 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물; d) 하나 이상의 용매; 및 e) 하나 이상의 아민 또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매를 포함하는 조성물로서, 방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 약 0.5:1.0 내지 약 1.5:1.0이고, 아이소시아네이트기 : 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성기의 당량비가 약 0.8:1.0 내지 약 5.3:1.0이다. 바람직한 실시양태에서, 방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비는 약 0.9:1.0 내지 약 1.5:1.0이고, 아이소시아네이트기 : 하나 이상의 가수분해성 헤테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물로부터 유도가능한 아이소시아네이트 반응성기의 당량비는 약 1.5:1.0 내지 약 1.7:1.0이다. 제 1 실시양태에 따른 제 2 조성물의 실시양태에서, 상기 조성물은 필름 형성 수지를 추가로 포함한다. 제 1 또는 제 2 실시양태에 따른 제 3 조성물의 실시양태에서, b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트는 폴리아이소시아네이트, 중합체 폴리아이소시아네이트, 또는 2개 이상의 아이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 중 하나 이상을 포함한다. 제 1 내지 제 3의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 4 조성물의 실시양태에서, b) 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트가 i) 폴리아이소시아네이트 및 중합체 폴리아이소시아네이트 중 하나 이상, 및 ii) 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상을 포함한다. 제 3 조성물 실시양태에 따른 제 5 조성물 실시양태에서, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상은, 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성기를 함유하는 아미노알킬실란과 인 함유 폴리아이소시아네이트의 반응 생성물

을 포함한다. 제 1 내지 제 5의 조성물 실시양태 중 어느 한 하나에 따른 제 6 조성물 실시양태에서, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물이, 하나 이상의 아졸기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 제 1 내지 제 5의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 7 조성물 실시양태에서, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물이, 하나 이상의 옥사졸리딘기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 제 1 내지 제 5의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 8 조성물 실시양태에서, 습기에 노출될 때 가수분해되는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물이, 하나 이상의 비스옥사졸리딘기를 함유하는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 제 1 내지 제 8의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 9 조성물 실시양태에서, 방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 약 1.0:1.0 내지 약 1.3:1.0이다. 제 1 내지 제 8의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 10 조성물 실시양태에서, 방향족 아이소시아네이트기 : 지방족 아이소시아네이트기의 비가 약 1.05:1.0 내지 약 1.2:1.0이다. 제 1 내지 제 10의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 11 조성물 실시양태에서, 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 예비중합체의 분자량이 약 500 내지 약 6,000이다. 제 1 내지 제 11의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 12 조성물 실시양태에서, 조성물에서의 알콕시실란기의 중량%가 조성물의 중량을 기준으로 1.0중량% 초과이다. 제 1 내지 제 11의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 13 조성물 실시양태에서, 조성물의 알콕시실란기의 중량%가 조성물의 중량을 기준으로 약 1.0 내지 약 10중량%이다. 제 1 내지 제 13의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 14 조성물 실시양태에서, a) 하나 이상의 예비중합체는 평균 4개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 추가로 알콕시실란기를 추가로 함유한다. 제 1 내지 제 14의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 15 조성물 실시양태에서, 상기 조성물이 하나 이상의 강화 충전제를 추가로 포함한다. 제 15의 조성물 실시양태에 따른 제 16 조성물 실시양태에서, 상기 하나 이상의 강화 충전제가 카본 블랙을 포함한다. 제 1 내지 제 16의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 17 조성물 실시양태에서, 상기 용매는 케톤, 에스터, 에터 또는 탄화수소를 포함한다. 제 1 내지 제 17의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 18 조성물 실시양태에서, 상기 용매의 비점은 약 50℃ 내지 약 180℃이다. 제 1 내지 제 18의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 19 조성물 실시양태에서, 필름-형성 수지는 비닐, 아크릴레이트, 스티렌, 다이엔, 메타크릴레이트, 알릴, 티올렌, 비닐 에터, 불포화 에스터, 이미드, V-비닐, 아크릴아마이드 함유 잔기 및 이들의 혼합물 등을 포함하는 하나 이상의 작용기를 함유한다. 제 1 내지 제 19의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 20 실시양태에서, 필름 형성 수지는 아크릴레이트 작용기를 함유한다. 제 1 내지 제 20의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 21 조성물은, a) 약 1 내지 90중량%의, 평균 3개 이상의 지방족 아이소시아네이트기를 갖고 알콕시실란기를 추가로 함유하는 하나 이상의 예비중합체; b) 약 1 내지 약 25중량%의, 하나 이상의 방향족 폴리아이소시아네이트; c) 약 1 내지 약 10중량%의, 습기에 노출될 때 가수분해되어 하나 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 형성하는 하나 이상의 헥테로사이클릭 고리를 갖는 하나 이상의 화합물; d) 약 45 내지 약 75중량%의, 하나 이상의 용매; e) 약 0.01 내지 약 5중량%의, 하나 이상의 아민 또는 유기금속성 폴리우레탄 촉매; f) 약 0 내지 약 8중량%의, 하나 이상의 필름 형성 수지; g) 약 0 내지 약 20중량%의, 하나 이상의 안료를 포함하고, 상기 %는 조성물의 총 중량을 기준으로 한다. 제 21의 조성물 실시양태에 따른 제 22 조성물 실시양태에서, 성분 b)가 i) 약 3 내지 약 15중량%의, 폴리아이소시아네이트 및 중합체 폴리아이소시아네이트 중 하나 이상, 및 ii) 약 1 내지 약 7중량%의, 알콕시실란기를 추가로 함유하는 2개 이상의 아이소시아네이트 반응성 기를 갖는 화합물과 폴리아이소시아네이트의 부가 생성물 하나 이상을 포함한다. 제 1 내지 제 22의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 23 조성물 실시양태에서, 저 표면 에너지 플라스틱의 표면에 침착된 조성물이, 저 표면 에너지 플라스틱의 표면에 침착 후 3개월까지 폴리우레탄 접착제에 연결될 수 있다.

[0077] 제 1 내지 제 23의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 24 실시양태는, 조성물 및 아이소시아네이트 작용성 접착제를 포함하는, 2개의 기관들을 서로 결합시키기 위한 시스템을 포함한다. 제 24 시스템 실시양태에 따른 제 25 시스템 실시양태는, 아이소시아네이트 작용성 접착제가 1분획 습기-경화성 접착제이다.

[0078] 제 26 실시양태는, 표면에 대한 폴리아이소시아네이트 작용성 접착제의 결합을 강화하기 위해 표면을 하도제-처리하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 제 1 내지 제 23의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 조성물을 표면과 접촉시키고 용매를 증발시키는 단계를 포함한다. 제 27 실시양태는, 제 26 방법 실시양태에 따른 방법을 포함하되, 상기 표면이 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱이다.

[0079] 제 28 실시양태는, 2개의 기관들을 서로 결합시키는 방법을 포함하되, 상기 방법은 a) 제 1 내지 제 23의 조성물 실시양태 중 어느 하나에 따른 조성물을 하나 이상의 기관의 표면에 적용하고 용매를 증발시켜서키는 단계; b) 상기 단계 a)에 따라 조성물이 적용된 2개 이상의 기관의 표면에 아이소시아네이트 작용성 접착제를 적용하는 단계; c) 2개 이상의 기관들을, 상기 기관 사이에 배치된 접착제와 함께 접촉시키는 단계; 및 d) 상기 접착

제를 경화시켜 2개 이상의 기관들이 서로 결합되도록 하는 단계를 포함한다. 제 28 방법 실시양태에 따른 제 29 실시양태는, 상기 기관 중 적어도 하나가 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱인, 방법을 포함한다. 제 28 또는 제 29 방법 실시양태에 따른 제 30 방법 실시양태에서, 하도제 적용과 접착제 적용 간의 기간은 약 20 초 내지 약 3개월이다. 제 28 내지 제 30의 방법 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 31 실시양태에서, 하나 이상의 기관이 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱이고, 다른 기관이 저 표면 에너지 플라스틱이 아니다. 제 28 내지 제 31의 방법 실시양태 중 어느 하나에 따른 제 32 실시양태에서, 단계 a) 후에, 하나 이상의 기관을 단계 b)의 수행을 위한 또다른 위치로 이동시킨다.

[0080]

제 33 실시양태는, 제 1 내지 제 23의 조성물 실시양태의 조성물을 침착시킨 기관을 포함하는 제품을 포함한다. 제 33 제품 실시양태에 따른 제 34 실시양태는, 용매가 상기 기관상의 조성물로부터 휘발된 제품을 포함한다. 제 33 또는 제 34의 제품 실시양태에 따른 제 35 실시양태에서, 하나 이상의 기관이 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱인 제품을 포함한다. 제 35 제품 실시양태에 따른 제 36 실시양태에서, 하나 이상의 다른 기관이 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱이 아닌 제품을 포함한다. 제 37 실시양태는, 용매 없이 제 1 내지 제 23의 조성물 실시양태에 따른 조성물이 침착되어 있는 기관을 포함하는 제품을 포함한다. 제 37 제품 실시양태에 따른 제 38 실시양태는 하나 이상의 기관이 표면 처리된 저 표면 에너지 플라스틱인 제품을 포함한다. 제 38 제품 실시양태에 따른 제 39 실시양태가, 하나 이상의 다른 기관이 저 표면 에너지 플라스틱이 아닌 제품을 포함한다.